Untersuchungen über Magnetisierungszahlen von Salzen der Eisengruppe und ihre Abhängigkeit von der Konzentration.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Rostock,

vorgelegt von

Paul Philipp

aus Zwickau (Sachsen).

Rostock 1914.

Sonderabdruck aus den
Sitzungsberichten und Abhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Rostock.
Neue Folge. — Band VI. 1914.

Untersuchungen über Magnetisierungszahlen von Salzen der Eisengruppe und ihre Abhängigkeit von der Konzentration.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Rostock,

vorgelegt von

Paul Philipp

aus Zwickau (Sachsen).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock 1914.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
zu Rostock.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Heydweiller.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Versuchsanordnung 6

Feldstärke 9

Ableitung der Formel zur Berechnung der Magnetisierungszahlen 10

Die untersuchten Lösungen 12

Diskussion der Ergebnisse 17

Die untersuchten Salze der Eisengruppe und die Magnetonentheorie von P. Weiss 18

Zusammenfassung 20

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553616_0124

Einleitung.

Die Untersuchungen über Magnetisierungszahlen sind ausserordentlich zahlreich; zum Teil sind es direkte Bestimmungen der Zahlenwerte, zum anderen sind es Bestimmungen, die über den Zusammenhang der Magnetisierungszahlen mit der Temperatur, der Feldstärke, der Konzentration und schliesslich mit der Konstitution der Körper Aufschluss geben sollen. Die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur ist von vielen Forschern beobachtet und von P. Curie[1]) in dem Gesetz

$$\varkappa' T = \text{const}$$

festgelegt worden; $\varkappa'$ bedeutet hierbei den spezifischen Magnetismus und T die absolute Temperatur. Die Abhängigkeit der Permeabilität der paramagnetischen Körper von der Feldstärke ist jedenfalls sehr gering; doch haben die Darlegungen von Prof. Heydweiller[2]) es wahrscheinlich gemacht, dass in einem sehr grossen Feldstärkenbereich bei einigen Substanzen eine geringe Aenderung der Magnetisierungszahl mit der Feldstärke vorhanden ist. Noch wenig geklärt ist die Frage, wie sich die Magnetisierung

[1]) P. Curie, C. R. 115. 116. 1892.

[2]) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **12**. 608. 1903.

mit der Konzentration ändert. — Ich will zunächst einen Ueberblick über die wichtigsten der für diese Frage in Betracht kommenden Arbeiten geben und die Resultate, soweit es nötig ist, anführen.

Die ersten eingehenderen magnetochemischen Untersuchungen über das Verhalten paramagnetischer Salze verschiedener Metalle (Cr, Mn, Ni, Fe) hat Gustav Wiedemann[1]) angestellt. Er bediente sich hierbei einer Torsionsmethode im ungleichförmigen Felde. Ist $\varkappa$ die Susceptibilität (magnet. Moment der Volumeinheit bei der Feldstärke Eins), s das spezifische Gewicht und M das Molekulargewicht eines Salzes, so definiert G. Wiedemann die Grösse

$$\varkappa' = \frac{\varkappa}{s}$$

als spezifischen Magnetismus und das Produkt $\varkappa' \cdot M$ als Molekularmagnetismus. Und er findet, dass sich der Magnetismus der Salzlösungen direkt durch Addition des Magnetismus des Lösungsmittels und des in demselben gelösten Salzes ergibt; und ferner, dass der Molekularmagnetismus für ein mit bestimmter Wertigkeit auftretendes Kation bei gegebener Temperatur nahezu unabhängig ist vom Lösungsmittel, von der Konzentration und von der Art des Anions. G. Wiedemann hat nun einen Mittelwert gebildet und diesen als „Atommagnetismus“ eingeführt.

Auf ganz andere Weise hat G. Quincke[2]) die Magnetisierungszahlen bestimmt. Er fand, dass in isolierenden Flüssigkeiten, wenn sie wie das Glas einer Leydener Flasche elektrisiert werden, eine Zugkraft parallel zu den Kraftlinien und eine Druckkraft senkrecht zu den Kraftlinien auftritt, und dass beide von nahezu gleicher Grösse sind. Die Druckkraft ist proportional dem Quadrate der elektrischen Kraft an der betreffenden Stelle und proportional der Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Flüssigkeit. Da sich nun nach den theoretischen Ansichten von Faraday, Maxwell und Helmholtz dielektrisch und magnetisch polarisierte Körper analog verhalten, so muss bei magnetischen Flüssigkeiten unter dem Einfluss magnetischer Kräfte, ähnlich wie bei isolierenden Flüssigkeiten unter dem Einfluss elektrischer Kräfte, ein Druck senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien auftreten. Auf Grund dieser Ueber-

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**. 1. 1865. **135**. 177. 1868.
[2]) G. Quincke, Wied. Ann. **24**. 392. 1885.

legung ist Quincke zu der Steighöhenmethode gelangt. Und aus den mittels dieser Methode beobachteten Druckdifferenzen berechnet er die Druckkräfte und daraus in absolutem Mass die Grösse, die von G. Wiedemann als Molekularmagnetismus eingeführt worden ist. Auch Quincke bildet einen Mittelwert, den er ebenfalls als Atommagnetismus bezeichnet. Der Atommagnetismus hat für die verschiedenen Salze desselben Metalls, bei denen gleiche Oxydationsstufen mit verschiedenen Säuren verbunden sind, nahezu dieselbe Grösse. Eine Abhängigkeit des Atommagnetismus von der Konzentration scheint nicht vorhanden zu sein.

Nach der Quinckeschen Methode hat J. Wähner[1]) Versuche angestellt. Seine Werte betragen aber nur etwas mehr als die Hälfte der Quinckeschen Werte; sie stimmen aber mit denen von Schuhmeister[2]), der seine Untersuchungen noch vor Quincke ausführte, ziemlich gut überein. Spätere Beobachtungen haben jedoch gezeigt, dass die von Wähner und Schuhmeister gefundenen Werte um nahezu die Hälfte zu klein sind. Beide finden, dass die Magnetisierung eines Salzes proportional mit dem Prozentgehalt der Lösung ist.

Angeregt durch G. Wiedemanns Arbeiten haben G. Jäger und St. Meyer[3]) die Magnetisierungszahlen von Metallsalzlösungen untersucht. Sie benutzen eine Modifikation der Quinckeschen Manometermethode. Aus ihren sehr ausführlichen Versuchsreihen ziehen sie folgenden Schluss: die Magnetisierungszahlen sind lediglich von der im Liter gelösten Salzmenge abhängig, hingegen völlig indifferent gegenüber Konstitutionsänderungen, wie sie durch Dissoziation, Umlagerung usw. eintreten. Die Magnetisierungszahlen verlaufen linear mit dem Molekulargehalt der Lösung. St. Meyer[4]) hat in einer weiteren Arbeit für eine Vanadiumlösung ebenfalls einen linearen Verlauf der Magnetisierungszahlen mit dem Molekulargehalt gefunden.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind von Piaggesi[5]) ausgeführt worden. Er hat verschieden konzentrierte Lösungen von Eisen-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzen bei ver-

---

[1]) J. Wähner, Wien. Ber. **96** (2) 85. 1887.
[2]) Schuhmeister, Wien. Ber. **83** (2) 45. 1881.
[3]) G. Jäger u. St. Meyer, Wien. Ber. **106** (2) 594. 623. 1897.
[4]) St. Meyer, Wied. Ann. **1**. 664. 1900.
[5]) Piaggesi, N. Cim. (5) **4**. 247. 1902.

schiedenen Temperaturen untersucht. In Uebereinstimmung mit P. Curie fand Piaggesi, dass das Produkt aus Susceptibilität und der absoluten Temperatur einer Konstanten gleich ist, deren Grösse nur von der Natur und der Konzentration der Lösung abhängt; und zwar nimmt das Produkt aus Susceptibilität und der entsprechenden absoluten Temperatur mit der Konzentration ab.

Der von G. Wiedemann aufgestellte Satz, dass der spezifische Magnetismus einer Lösung proportional der darin aufgelösten Gewichtsmenge des magnetischen Salzes ist, erhält durch Koenigsberger[1]) eine Erweiterung und bei Anwendung des Begriffs vom thermodynamischen Potential eine theoretische Begründung. Koenigsberger gelangt zu der folgenden Gleichung für den spezifischen Magnetismus.

$$\varkappa' = m_0 \varkappa_0' + m_1 \varkappa_1',$$

wo m_0 und m_1 die Anteile des Lösungsmittels und des gelösten Salzes am Ganzen ($m_0 + m_1 = 1$) sind; $\varkappa_0'$ ist der spezifische Magnetismus des Lösungsmittels und $\varkappa_1'$ eine Konstante, deren Deutung als spezifischer Magnetismus des festen Salzes naheliegt, aber nicht notwendig richtig zu sein braucht. Die Susceptibilität wässeriger Lösungen verschiedener Konzentration ist also sowohl für paramagnetische, als auch für diamagnetische Salze durch die Susceptibilität des Lösungsmittels, durch die Konzentration und eine Konstante numerisch bestimmt.

Die im folgenden wiedergegebene, von Prof. Heydweiller aufgestellte Tabelle enthält die von Quincke, Jäger und Meyer, Piaggesi und Koenigsberger gefundenen Zahlenwerte; m bedeutet den Gehalt an gr-Molekülen und $\varkappa_a$ den Atommagnetismus. Diese Tabelle spricht nicht für die Unveränderlichkeit der Magnetisierung mit der Konzentration. Eine Gesetzmässigkeit in der Aenderung der Magnetisierung mit der Konzentration lässt sich jedoch aus den nebenstehend angeführten Zahlen mit Sicherheit nicht feststellen; schon aus dem einfachen Grunde nicht, dass im allgemeinen zu enge Konzentrationsgrenzen eingehalten worden sind. Bei der Eisenchloridlösung von Jäger und Meyer und bei der Manganchlorürlösung von Quincke, wo je 5 Konzentrationen untersucht worden sind, lässt sich übereinstimmend ein Ansteigen und dann ein Abfallen der

[1]) J. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**. 698. 1898.

Chloride.

	Quincke		Jäger-Meyer		Piaggesi	
$FeCl_3$	m	$\varkappa_a$	m	$\varkappa_a$	m	$\varkappa_a$
	0.452	14.87	0.40	12.34	0.87	15.75
	1.116	15.46	0.79	13.83	1.53	13.71
	4.47	15.64	1.31	13.60	3.89	13.51
			1.76	14.02		
			2.23	14.20		
			3.62	13.21		
$MnCl_2$	m	$\varkappa_a$	m	$\varkappa_a$	m	$\varkappa_a$
	0.378	15.21	1.08	15.43	0.698	17.88
	1.14	17.23	2.25	15.84	1.787	17.28
	1.70	16.71	3.55	14.83	4.52	16.37
	3.07	16.25				
	3.38	16.61				

Sulfate.

	Quincke		Jäger-Meyer		Piaggesi		Koenigsberger	
$FeSO_4$	m	$\varkappa_a$	m	$\varkappa_a$	m	$\varkappa_a$	m	$\varkappa_a$
	0.534	11.85	0.28	11.79	0.60	12.70	0.190	10.91
	0.802	12.88	0.53	12.44	0.97	13.88	0.425	11.81
	1.65	12.33	0.88	12.10	1.65	15.56	0.973	11.47
			1.09	13.19				
$MnSO_4$	m	$\varkappa_a$			m	$\varkappa_a$		
	1.073	17.47			0.472	16.20		
	1.621	17.97			1.321	17.37		
	3.235	17.56			2.334	16.20		

Magnetisierung mit zunehmender Konzentration konstatieren. In anderen Reihen ist nur die Zunahme oder nur die Abnahme festzustellen.

Aehnliche Resultate haben die neueren Untersuchungen von G. Meslin[1]) und von P. Vaillant[2]) ergeben. Meslin findet eine Zunahme, Vaillant hingegen eine Abnahme der Magnetisierung mit zunehmender Konzentration.

Von grösstem Interesse und von besonderer Wichtigkeit sind die neuesten magnetochemischen Untersuchungen, die P. Pascal[3]) an komplexen Verbindungen angestellt hat. Er konnte feststellen, dass immer, wenn das Metallion eines Salzes mit seiner Valenz in ein komplexes Ion oder in den kolloidalen Zustand übergeht, das Metall zum Teil oder ganz die magnetischen Eigenschaften, die es in seinen normalen Salzen besitzt, verliert. Ferner hat er aus seinen Untersuchungen schliessen können, dass die magnetischen Eigenschaften nicht an das Atom gebunden, sondern von dem Verbande abhängig sind, in dem das Atom auftritt.

Nach Beendigung meiner Versuche erschien noch eine Arbeit von Cabrera und Moles[4]), die in starken Feldern für $FeCl_3$ und $Fe(NO_3)_3$ mit abnehmender Konzentration ein Abfallen der Magnetisierungszahlen feststellen. Bei $Fe(NO_3)_3$ ist noch ein Anstieg bei kleinster Konzentration beobachtet worden.

Durch die Theorie von Langevin[5]) und durch die Einführung des Magnetons durch P. Weiss[6]) haben diese magnetochemischen Fragen sehr an Interesse gewonnen, und ich habe gegenüber den zum Teil sehr verschiedenen Ergebnissen die Frage nach der Abhängigkeit der Magnetisierung von der Konzentration auf Veranlassung von Prof. Heydweiller von neuem aufgenommen. Nachdem schon Herr Südemann in einer vorhergehenden Untersuchung eine Abhängigkeit des spezifischen oder Atommagnetismus von der Konzentration in einigen Fällen feststellen konnte, habe ich eine systematische Untersuchung einer Anzahl magnetischer Salzlösungen durchgeführt.

Versuchsanordnung.

Die von mir angewandte Methode hat Prof. Heydweiller[7]) angegeben. Sie beruht auf der Bestimmung der Aenderung der

[1]) G. Meslin, C. R. **140**. 184. 1905.
[2]) P. Vaillant, C. R. **140**. 1329. 1905.
[3]) P. Pascal, Ann. chim. phys. **16**. 531. 1909. C. R. **147**. 56. 242. 742. 1290. **152**. 862. 1911.
[4]) B. Cabrera u. E. Moles, Arch. sc. phys. et nat. (4) **35**. 425. 1913.
[5]) P. Langevin, Ann. chim. phys. **5**. 70. Journ. de phys. **4**. 678. 1905.
[6]) P. Weiss, Arch. de Genève (4) **8**. 401. 1911. **34**. 197. 1912.
[7]) A. Heydweiller, Boltzmannfestschrift pag. 4. 1903.

Selbstinduktion, die durch Einführung der magnetischen Substanz in Drahtspulen hervorgerufen wird, in der Wheatstoneschen Brücke mit Induktorium und Telephon. Prof. Heydweiller hatte durch Zusatzwiderstände zum Brückendraht eine Empfindlichkeit von 10^{-5} erreicht. Um nun aber die Magnetisierungszahlen von Lösungen in weitem Konzentrationsbereich untersuchen zu können, musste diese Empfindlichkeit bedeutend vergrössert werden. Dies geschah in der Hauptsache durch Vergrösserung der Zusatzwiderstände und Verschärfung des Minimums.

Zwei Zweige der Wheatstoneschen Brücke werden gebildet von den durch einen Schleifkontakt getrennten Teilen eines 2 m langen und 4 mm dicken Manganindrahtes, dessen Widerstand 0.075 Ohm beträgt. Auf jeder Seite waren induktions- und kapazitätsfreie Widerstände von etwa 875fachem Betrage aus feinem Manganindraht von 0,06 mm Dicke hinzugefügt. Die beiden anderen Zweige bildeten die Spulen, verbunden durch 2 parallel gespannte, blanke Manganindrähte von 2 m Länge und dem Gesamtwiderstand von 2.15 Ohm; ein zweiter Schleifkontakt glitt auf diesen Drähten. Mit einem guten Telephon, das einen Widerstand von etwa 6 Ohm besass, wurde das Minimum beobachtet.

Die Spulen waren auf Glasbecher gewickelt und jede hatte 6 Lagen mit je 70 Windungen von 0,5 mm dickem, seideumsponnenem Kupferdraht. Um störende Aenderungen der Induktionswirkungen durch Temperaturunterschiede der Spulen zu vermeiden, waren die Spulen in ein mit Filz geschütztes Petroleumbad gestellt. In die Glasbecher waren Reagenzgläser eingepasst. Die Glasbecher und die Reagenzgläser waren mit Sorgfalt von möglichst gleichen Dimensionen ausgesucht.

Um bei diesem vergrösserten Widerstand in der Brücke die nötige Empfindlichkeit zu erreichen, wurde das Induktorium durch einen kleinen Wehneltunterbrecher für schwache Ströme nach H. Starke[1]) ersetzt. Ein von 20 Volt erzeugter Strom wurde durch einen Wehneltunterbrecher unterbrochen. Der Gang des Unterbrechers war zunächst sehr unregelmässig, infolge davon der Ton im Telephon sehr schlecht und eine genaue Einstellung völlig ausgeschlossen. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, brachte ich auf Anraten des Herrn Dr. Falckenberg die Elektroden des Unterbrechers in getrennte Oberflächen — ein an den Enden er-

[1]) H. Starke, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **3**. 100. 1902.

weitertes U-Rohr eignet sich sehr gut — und vermied somit die durch die Wellenbildung an der Oberfläche bedingten Störungen. Eine weitere Verbesserung des Ganges des Unterbrechers wurde durch Einschaltung von Selbstinduktion in den Stromkreis erzielt. Mit der Veränderung der Selbstinduktion verändert sich die Unterbrechungszahl und somit die Tonhöhe des Telephontones. Man hat auf diese Weise also ein Mittel, immer einen Ton zu finden, der für die betreffende Versuchsreihe dem Beobachter am günstigsten sich herausstellt.

Mit dieser Anordnung wurde bei Aenderung des Widerstandes oder der Selbstinduktion in einem Zweig um $^1/_{4000}$ eine Verschiebung des Schleifkontaktes auf dem Messdraht von über 400 Teilstrichen (mm) erzielt; oder: der Verschiebung um 1 Teilstrich entsprach eine Aendernng des Widerstandes oder der Selbstinduktion von $6 \cdot 10^{-7}$.

Um die Dimensionsverschiedenheiten der Spulen und Gläser völlig zu eliminieren, wurden die Beobachtungen in der Weise ausgeführt, dass die Gläser, von denen das eine Lösung, das andere Wasser enthielt, zunächst gegen die Spulen und dann untereinander vertauscht wurden. Wie das angeführte Versuchsbeispiel zeigt, wurde eine ungerade Anzahl von Ablesungen gemacht, gewöhnlich fünf; das Beispiel zeigt gleichzeitig, dass das Minimum sehr scharf und eine ziemlich genaue Einstellung möglich war. Der Mittelwert der Verschiebungen wurde in die im folgenden zur Berechnung der Magnetisierungszahlen abgeleitete Formel eingesetzt.

Versuchsbeispiel für eine $FeCl_3$-Lösung: $s_{18/18} = 1.1793$
$m = 1.420$

Temperatur für Lösung und Wasser $t = 18.35^0$	Glas I mit Lös.; Glas II mit H_2O		Glas I mit H_2O; Glas II mit Lös.	
	Einstellung des Minimums			
		Mittel		Mittel
Glas I in Spule I; Glas II in Spule II	1210 1200 1200	1203.3	1200 1200 1200	1200.0
Glas I in Spule II; Glas II in Spule I	735 735	735.0	755 750	752.5
	Verschiebung:	468.3	Verschiebung:	447.5

Es sei noch hervorgehoben, dass bei allen Versuchen aufs peinlichste jede störende Induktionswirkung vermieden wurde, die durch die Nähe von Eisenteilen, durch Wirkung der Zuleitungen auf Brücke und Telephon usw. entstehen konnte. Ferner wurde Wert darauf gelegt, dass Lösung und Wasser in den Gläsern während des Versuchs die gleiche Temperatur (ca. 18°) hatten.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass jedes Geräusch eine genaue Einstellung des Minimums sehr erschwerte. Da bei den ersten Versuchen an $FeCl_3$ und $MnSO_4$ nicht immer die erforderliche Stille herrschte, so mögen die in Tabelle I und II angeführten Zahlen nur als vorläufige Resultate gelten. In Tabelle IX und X sind die bei Wiederholung der Versuche an diesen beiden Lösungen gefundenen Zahlen angeführt.

Feldstärke.

Die Versuche wurden bei geringen Feldstärken ausgeführt, da hier eine etwaige Abhängigkeit vielleicht sicherer als bei grossen Feldstärken festzustellen ist.

Eine genaue Bestimmung der Feldstärke wurde nicht ausgeführt; sie wurde aus den Dimensionen der Spulen und aus der mit einem empfindlichen Instrument gemessenen Stromstärke berechnet. Nach Winkelmann[1]) ist im Mittelpunkt einer Spule, deren Drahtraum von zwei konachsialen Zylinderflächen von verschiedenem Radius, aber gleicher Länge eingeschlossen wird, also einen zweifach rechteckigen Achsenschnitt hat, das vom Strome Eins auf eine Magnetnadel vom Moment Eins ausgeübte Drehmoment gleich

$$c_0 = N \frac{2\pi}{r},$$

wobei: $\frac{1}{r} = \frac{1}{2d} \log \frac{r_2 + \sqrt{r_2^2 + l^2}}{r_1 + \sqrt{r_1^2 + l^2}}$ ist; ferner ist

r_1 der innere Radius,
r_2 der äussere Radius,
$2l$ die Länge,
N die Gesamtzahl der Windungen,
$2d = r_2 - r_1$.

[1]) Winkelmann, Lehrb. Bd. 4 (2). 278.

Die Messung des unterbrochenen Stromes ergab als Mittelwert 50 Milliampere, und die mittlere Feldstärke berechnete sich hiernach zu

$$H_1 = 2{,}443 \text{ Gauss.}$$

Die maximale Feldstärke war etwa 2—3 mal so gross. In diesem Feld wurden alle Lösungen untersucht; in einem schwächeren Feld, dessen mittlere Stärke

$$H_2 = 0{,}402 \text{ Gauss}$$

betrug, wurden nur die $FeCl_3$- und $MnSO_4$-Lösungen untersucht. Die Resultate sind in Tabelle IX und X enthalten.

Die numerischen Werte der in obiger Formel vorkommenden Grössen waren folgende:

$2d = 0{,}3$ cm,
$r_1 = 1{,}2$ cm,
$r_2 = 1{,}5$ cm,
$2l = 4{,}1$ cm,
$N = 420$,
$i_1 = 0.0050$ CGS für das stärkere Feld,
$i_2 = 0.0008$ CGS für das schwächere Feld.

Ableitung der Formel zur Berechnung der Magnetisierungszahlen.

Das magnetische Moment der Volumeinheit bei der Feldstärke Eins oder die Magnetisierungszahl sei $\varkappa$. In einer Lösung von der Mol.-Normalität m (m gr-Mol. in 1 Liter, oder wenn M das Molekulargewicht des gelösten Salzes ist, $m \cdot M$ gr in 1 Liter) ist in 1 cm^3-Lösung

$$g_1 = \frac{m \cdot M}{1000} \text{ gr Salz}$$

und

$$g' = \frac{1000 s_1 - m \cdot M}{1000} = s_1 - g_1 \text{ gr Wasser}$$

enthalten; hierbei ist s_1 das spezifische Gewicht der Lösung.

Die Magnetisierungszahl der Lösung $\varkappa''$ setzt sich additiv zusammen aus der des gelösten Salzes $\varkappa_1 \cdot g_1$ und der des Lösungsmittels $\varkappa' \cdot g'$; also:

$$\varkappa'' = \varkappa_1 \cdot g_1 + \varkappa' \cdot g' .$$

Da nun die Magnetisierungszahl für Wasser

$$\varkappa' = -0.72 \cdot 10^{-6}$$

nach den neuesten Beobachtungen zu setzen ist, so ergibt sich

$$10^3 \varkappa'' = 10^3 \varkappa_1 g_1 - 0.72 \cdot 10^{-3} g' .$$

Wir setzen nun die Magnetisierung proportional der Verschiebung des Schleifkontaktes, also:

$$10^3 \varkappa'' = C \delta' ,$$

hierbei ist δ' die Verschiebung, wenn in dem einen Glas Lösung in dem anderen Luft sich befindet. Diese Verschiebung δ' wird auf δ_1 vergrössert, wenn in das zweite Glas statt Luft Wasser kommt, wegen des Diamagnetismus des Wassers. Und es wird, wenn beide Gläser gleich sind,

$$C \delta_1 = 10^3 \varkappa'' + 0.72 \cdot 10^{-3}$$

oder:

$$C \delta_1 = 10^3 \varkappa_1 g_1 - 0.72 \cdot 10^{-3} g' + 0.72 \cdot 10^{-3} .$$

Wir lösen nach $\varkappa_1$ auf und erhalten für die Magnetisierungszahl des gelösten Salzes die folgende Gleichung

$$10^3 \varkappa_1 = \frac{C \delta_1}{g_1} - \frac{0.72 \cdot 10^{-3} (1 - g')}{g_1} ,$$

setzt man für g' den obigen Wert ein, so ergibt sich schliesslich

$$10^3 \varkappa_1 = \frac{C \delta_1}{g_1} - 0.72 \cdot 10^{-3} \frac{1 + g_1 - s_1}{g_1} . \qquad (1)$$

Für eine andere Lösung oder eine andere Konzentration der Lösung ergibt sich

$$10^3 \varkappa_2 = \frac{C \delta_2}{g_2} - 0.72 \cdot 10^{-3} \frac{1 + g_2 - s_2}{g_2} . \qquad (2)$$

Dividiert man Gleichung (1) durch Gleichung (2), so erhält man

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{\frac{C \delta_1}{g_1} - 0.72 \cdot 10^{-3} \frac{1 + g_1 - s_1}{g_1}}{\frac{C \delta_2}{g_2} - 0.72 \cdot 10^{-3} \frac{1 + g_2 - s_2}{g_2}} .$$

Da die Grösse des Bruches $0.72 \cdot 10^{-3} \frac{1 + g_1 - s_1}{g_1}$ im Verhältnis zu $\frac{C \delta_1}{g_1}$ klein ist — sie beträgt z. B.

für $FeCl_3$ Lösung 1 0.2 %
„ „ „ 5 0.1 %

für $MnSO_4$ Lösung 4 0.05 %

„ $Co(NO_3)_2$ „ 1 0.3 % des Wertes $\frac{C\delta_1}{g_1}$ — so kann man annähernd schreiben

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{\delta_1/g_1}{\delta_2/g_2} = \frac{\delta_1 g_2}{\delta_2 g_1}.$$

C ist empirisch zu bestimmen. Für Eisenchlorid, auf das wir unsere Werte beziehen wollen, ist aus den genauesten Beobachtungen für den Molekularmagnetismus im Maximum

$$10^3 \varkappa_1 = \frac{14.2}{M},$$

für eine Normallösung oder nahe

$$10^3 \varkappa_1 = \frac{14.2}{M} \cdot m,$$

für Lösungen von der Normalität m berechnet worden[1]). Setzt man das Molekulargewicht des Eisenchlorids M = 162.2, so ergibt sich

$$10^3 \varkappa_1 = 0.0876\ m.$$

Aus Gleichung (1) ergibt sich sodann für C die Gleichung

$$C = \frac{10^3 \varkappa_1 g_1}{\delta_1} + 0.72 \cdot 10^{-3} \frac{1 + g_1 - s_1}{\delta_1}.$$

Es ergibt sich für C der numerische Wert

$$C = 0.04407 \cdot 10^{-3}.$$

Die untersuchten Lösungen.

Es wurden untersucht:

Ferrichlorid	in 8	verschiedenen	Konzentrationen,
Manganosulfat	„ 7	„	„
Manganonitrat	„ 8	„	„
Nickelonitrat	„ 5	„	„
Chromisulfat	„ 5	„	„
Chrominitrat	„ 5	„	„
Kobaltonitrat	„ 5	„	„

Die Salze waren meist von Kahlbaum bezogen.

Die Lösungen waren durch Auflösen abgewogener Mengen zu bestimmtem Volumen hergestellt. Es wurde von einer möglichst

[1]) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **12**. 614. 1903.

konzentrierten Lösung ausgegangen, deren Konzentration durch Herstellung unter Berücksichtigung des Kristallwassergehaltes bestimmt wurde, und diese auf $^1/_2$, $^1/_4$ usw. verdünnt. Die spezifischen Gewichte wurden nach einer Auftriebsmethode sehr genau bestimmt und die entsprechenden Konzentrationen aus der Konzentration der vorhergehenden konzentrierteren Lösung und den spezifischen Gewichten berechnet.

Es wurden ferner einige mit Säure versetzte Lösungen untersucht, die Herr Prof. Weber in sehr starken Feldern nach der Quinckeschen Steighöhenmethode untersucht hatte. Die Resultate für diese Lösungen sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

Bedeutung der Zeichen.

In den nun folgenden Tabellen haben die Zeichen die folgende Bedeutung:

M	Molekulargewicht,
$s_{18}{}_{18}$	das spez. Gew. bei 18°, bezogen auf H_2O von 18°,
m	Anzahl der gr-Mol. in 1 Liter,
g	Anzahl der Gramm in 1 cm^3,
δ	Verschiebung des Schleifkontaktes auf dem Brückendraht in mm,
$\varkappa$	spez. Magnetismus,
$M \cdot \varkappa$	Molekularmagnetismus des gelösten Salzes.

Tabelle I.

Ferrichlorid $FeCl_3$ · M = 162.20.

Lösung	$s_{18}{}_{18}$	m	g	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$
1	1.5087	4.314	0.6997	1291.5	81.15	13.16
2	1.3356	2.743	0.4449	881.6	87.15	14.14
3	1.1793	1.420	0.2303	458.3	87.58	14.20
4	1.1451	1.139	0.1847	367.6	87.55	14.20
5	1.0900	0.687	0.1114	221.8	87.60	14.21
6	1.04630	0.341	0.05531	100.8	80.20	13.01
7	1.02379	0.1708	0.02771	50.0	79.42	12.88
8	1.01207	0.0869	0.01410	27.0	84.28	13.67

Tabelle II.

Manganosulfat $MnSO_4$ · M = 151.00.

Lösung	$s_{18/18}$	m	g	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$
1	1.4800	3.748	0.5660	1071.6	83.34	12.59
2	1.3040	2.287	0.3454	701.2	89.39	13.50
3	1.2353	1.743	0.2632	563.7	94.31	14.24
4	1.1221	0.8715	0.1316	296.7	99.27	14.99
5	1.0619	0.4344	0.0656	140.0	93.98	14.18
6	1.03144	0.2169	0.03275	65.3	87.82	13.26
7	1.01580	0.1083	0.01635	35.5	95.65	14.44

Tabelle III.

Manganonitrat $Mn(NO_3)_2$ · M = 179.00.

Lösung	$s_{18/18}$	m	g	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$
1	1.6157	4.949	0.8860	1467.0	72.75	13.02
2	1.4165	3.252	0.5821	1002.9	75.72	13.55
3	1.3208	2.472	0.4425	805.0	79.97	14.32
4	1.1628	1.226	0.2195	404.1	80.99	14.50
5	1.0825	0.6136	0.1098	205.3	82.22	14.72
6	1.04166	0.3021	0.05407	97.9	79.63	14.25
7	1.02097	0.1509	0.02701	49.0	79.80	14.28
8	1.01051	0.0741	0.01327	25.0	82.89	14.84

Tabelle IV.

Nickelonitrat $Ni(NO_3)_2$ · M = 182.70.

Lösung	$s_{18/18}$	m	g	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$
1	1.4259	2.980	0.5445	300.0	24.12	4.41
2	1.2194	1.489	0.2721	145.0	23.35	4.27
3	1.1111	0.7406	0.1353	65.4	21.17	3.87
4	1.05566	0.3685	0.06733	29.0	18.86	3.44
5	1.02754	0.1819	0.03324	12.5	16.45	3.00

Tabelle V.

Chromisulfat $Cr_2(SO_4)_3$ · M = 392.41.

Lösung	$s_{18/18}$	m	g	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$
1	1.3453	1.052	0.4125	300.0	31.93	6.27
2	1.1969	0.574	0.2251	176.2	34.41	6.75
3	1.1216	0.3512	0.1377	111.2	35.50	6.97
4	1.06156	0.1758	0.0689	54.0	34.46	6.76
5	1.03086	0.0882	0.0346	26.0	33.04	6.48

Tabelle VI.

Chrominitrat $Cr(NO_3)_3$ · M = 238.13.

Lösung	$s_{18/18}$	m	g	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$
1	1.3295	1.846	0.4394	242.0	24.09	5.74
2	1.2159	1.194	0.2842	160.0	24.63	5.87
3	1.1092	0.5930	0.1412	76.0	23.62	5.62
4	1.05440	0.2946	0.07012	37.4	23.35	5.56
5	1.02706	0.1455	0.03462	18.0	22.75	5.42

Tabelle VII.

Kobaltonitrat $Co(NO_3)_2$ · M = 182.99.

Lösung	$s_{18/18}$	m	g	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$
1	1.3675	2.636	0.4825	579.1	52.72	9.65
2	1.1870	1.310	0.2398	295.0	54.05	9.89
3	1.09234	0.6391	0.1170	140.0	52.58	9.62
4	1.04404	0.3045	0.05572	65.0	51.26	9.38
5	1.02232	0.1519	0.02779	31.0	49.02	8.98

Tabelle VIII.

	M	$s_{18/18}$	m	g	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$
$Fe_2(SO_4)_3$	399.9	1.4099	1.177	0.2354	373.3	70.43	14.08
$Fe_2(SO_4)_3$	399.9	1.1592	0.870	0.1739	260.4	65.93	13.18
$MnSO_4$	151.0	1.0995	0.704	0.1063	242.5	100.49	15.17
$CoSO_4$	155.0	1.1481	0.991	0.1526	222.9	64.35	9.97
$MnCl_2$	125.8	1.0727	0.840	0.1058	292.1	121.67	15.30

Tabelle IX.

Manganosulfat $MnSO_4 \cdot M = 151.00$.

Lösung	m	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$
1	3.748	1133.3	88.15	13.31	1160.0	90.23	13.62
2	2.287	732.5	93.39	14.10	739.0	94.22	14.23
3	1.743	565.3	94.58	14.28	565.0	94.53	14.27
4	0.8715	281.0	94.00	14.19	277.6	92.86	14.02
5	0.4344	139.0	93.27	14.08	137.2	92.08	13.90
6	0.2169	67.0	91.18	13.77	59.5	80.02	12.08
7	0.1083	34.3	92.48	13.97	29.4	79.23	11.96
		im stärkeren Feld			im schwächeren Feld		

Tabelle X.

Ferrichlorid $FeCl_3 \cdot M = 162.00$.

Lösung	m	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$	δ	$\varkappa \cdot 10^6$	$M \cdot \varkappa \cdot 10^3$
1	4.314	1296.6	81.47	13.21	1378.6	86.61	14.05
2	2.743	880.0	86.99	14.11	882.5	87.23	14.15
3	1.420	457.9	87.31	14.16	457.0	87.29	14.16
4	1.139	367.5	87.54	14.20	367.0	87.41	14.18
5	0.687	221.0	87.29	14.16	217.2	86.70	14.06
6	0.341	104.8	83.39	13.53	103.6	82.44	13.37
7	0.1708	50.8	80.80	13.10	50.6	80.37	13.04
8	0.0869	26.5	82.72	13.42	25.8	80.53	13.05
		im stärkeren Feld			im schwächeren Feld		

Diskussion der Ergebnisse.

Die einzelnen Versuchsreihen zeigen alle erst eine Zunahme und dann eine Abnahme der Magnetisierung mit abnehmender Konzentration. Eine Ausnahme macht das Nickelnitrat insofern, als hier nur eine Abnahme festgestellt worden ist. Wegen der Kleinheit der Verschiebungen des Schleifkontaktes bei den verdünnteren Lösungen dieses Salzes ist hier der Einfluss der Beobachtungsfehler schon bedeutend; es ist daher wohl möglich, dass hier das verhältnismässig starke Abfallen der Magnetisierung mit abnehmender Konzentration auf Beobachtungsfehler zurückzuführen ist.*) Ob das bei Eisenchlorid und Mangannitrat bez. Mangansulfat beobachtete abermalige Ansteigen der Magnetisierungszahlen mit steigender Verdünnung als Einfluss der Konzentration bez. der zunehmenden Dissoziation zu deuten ist, ist noch unsicher, da bei den grössten Verdünnungen der Einfluss der Beobachtungsfehler beträchtlich ist, und muss noch weiter geprüft werden. In starken Feldern ist nach B. Cabrera und Moles (pag. 6) dieser Wiederanstieg mit zunehmender Verdünnung bei Ferrinitrat auch festgestellt.

Aus allen Versuchsreihen geht ferner deutlich hervor, dass zwischen Magnetisierungszahlen und Molekulargehalt keine genaue Proportionalität besteht.

Die Reihen für die Mangan- und Chromsalze zeigen übereinstimmend, dass beim Sulfat das Ansteigen der Magnetisierung schneller stattfindet als beim Nitrat. Für das Mangansulfat und das Mangannitrat sind indessen die Reihen wenig voneinander verschieden und für beide liegt das Maximum ungefähr bei derselben molekularen Konzentration.

Die Tabellen IX und X enthalten die wiederholten Beobachtungen für Eisenchlorid und Mangansulfat und ausserdem die Beobachtungen im schwächeren Feld für dieselben Lösungen. Es zeigt sich hierbei, dass die Magnetisierungszahlen im schwächeren Feld allmählicher zunehmen, aber etwas schneller abfallen als im stärkeren Feld. Das Maximum der Magnetisierung liegt im schwächeren Felde bei höheren Konzentrationen.

*) Diese Annahme ist durch eine während des Druckes erschienene Dissertation von Fräulein Charlotte Knaths-Halle insofern bestätigt worden, als von ihr in starken Feldern bei $Ni(NO_3)_2$ in Wasser fast kein Gang festgestellt worden ist. Ein grösseres Schwanken der Magnetisierung tritt jedoch auf, wenn Alkohol als Lösungsmittel genommen wird.

Die untersuchten Salze der Eisengruppe und die Magnetonentheorie von P. Weiss.

P. Weiss hat im Anschluss an die kinetische Elektronentheorie des Dia- und Paramagnetismus von Langevin eine Magnetonentheorie abgeleitet, die sich auch auf ferromagnetische Körper erstreckt.

P. Weiss setzt voraus, dass jedes Molekül eines beliebigen Körpers, der also nicht magnetisch zu sein und auch nicht im magnetischen Feld sich zu befinden braucht, ein magnetisches Moment besitzt. Dieses Moment wird, wie auch bei anderen Molekulareigenschaften, auf das Grammolekül bezogen, um keine Voraussetzungen über die Grösse eines Moleküls machen zu müssen. Wegen der Unordnung der Moleküle ist eine Wirkung nach aussen nicht wahrnehmbar. Die Moleküle müssen erst orientiert werden. Der Wert dieses magnetischen Momentes ist nun nach P. Weiss beim absoluten Nullpunkt, wo keine thermische Unruhe der orientierenden Wirkung des Magnetfeldes entgegenwirkt, ein Maximum.

Das magnetische Moment eines Moleküls, bezogen auf das Grammolekül beim absoluten Nullpunkt, sei σ_{m_0}; und σ_m sei dieses Moment bei beliebiger Temperatur erzeugt durch ein Magnetfeld von der Stärke H. Es ist sodann

$$\chi = \frac{\sigma_m}{H}$$

die molekulare Magnetisierbarkeit des betreffenden Körpers. Setzt man

$$(1) \qquad \frac{\sigma_{m_0} \cdot H}{R \cdot T} = a ,$$

wobei $R = 83.16 \cdot 10^6$ ist, so wird nach der Theorie von Langevin

$$(2) \qquad \frac{\sigma_m}{\sigma_{m_0}} = \operatorname{cothyp} a - \frac{1}{a} .$$

Mit wachsendem a, d. i. mit wachsendem H oder abnehmendem T nähert sich σ_m dem Wert σ_{m_0}; mit abnehmendem a hingegen dem Werte null.

Ist der in (1) definierte Wert von a klein, was für kleines H bei dem an und für sich kleinen σ_{m_0} der Fall ist, so ergibt sich durch Entwicklung von (2) nach a, wenn nach dem 1. Glied abgebrochen wird

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{m_0}} = \frac{a}{3} = \frac{\sigma_{m_0} \cdot H}{3\,RT},$$

ferner wird

(3) $$\chi = \frac{\sigma_{m_0}^{\,2}}{3\,RT}$$

und $\chi \cdot T = \frac{\sigma_{m_0}^{\,2}}{3\,R} = \text{const.}$ — P. Weiss hat nun an einer Reihe von Beispielen gezeigt, dass dieses σ_{m_0} nahezu ein ganzzahliges Vielfaches eines Normalwertes ist, nämlich von 1123.5 CGS. Und er nimmt an, dass dieser Wert das Moment des „Grammagnetons" ist, und dass jedes Molekül eine ganze Anzahl von solchen Magnetonen enthält.

Aus Gleichung (3) folgt

(4) $$\sigma_{m_0} = \sqrt{3\,RT\chi}$$

und hieraus

$$a = H \sqrt{\frac{3\chi}{RT}}.$$

Die ganze Zahl n berechnet sich aus

(5) $$\sigma_{m_0} = n \cdot 1123.5.$$

Um nach P. Weiss die Anzahl der Magnetonen zu berechnen, darf für χ in Gleichung (3) nicht der Wert $M \cdot \varkappa \cdot 10^3$ eingesetzt werden, sondern dieser Wert muss wegen des Diamagnetismus des Anions korrigiert werden. P. Weiss gibt den diamagnetischen Anteil am Molekularmagnetismus

für Cl zu $-21.0 \cdot 10^{-6}$
für SO_4 zu $-38.5 \cdot 10^{-6}$

an. Diese negativen Werte sind also für jedes Radikal Cl oder SO_4 abzuziehen, um die Werte für χ zu erhalten. Für NO_3 habe ich, da dessen Wert nicht bekannt ist, den Wert für SO_4 eingesetzt, wozu zwar jeder Anhaltspunkt fehlt, aber immerhin angenommen werden darf, dass beide in der Grössenordnung übereinstimmen.

Die folgende Tabelle enthält die für n gefundenen Zahlenwerte. Es bedeutet $\bar{\varkappa}$ den grössten Wert der in den vorhergehenden Tabellen mit $M \cdot \varkappa \cdot 10^3$ überschriebenen Reihen; bei $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$ und $Cr_2(SO_4)_3$ ist $\bar{\varkappa}$ der Mittelwert aus den beiden grössten Werten; χ ist der korrigierte Wert von $\bar{\varkappa}$. Ferner bedeutet χ' bez. χ'' den Minimalwert der molekularen Magnetisierbar-

keit für die konzentrierten bez. die verdünnten Lösungen und n' bez. n'' die zugehörige Anzahl der Magnetonen.

	$\varkappa$	χ	n	χ'	n'	χ''	n''
$FeCl_3$	0.01421	0.01427	28.65	0.01322	27.57	0.01294	27.27
$MnSO_4$	0.01461	0.01465	29.03	0.01335	27.71	0.01381	28.18
$Mn(NO_3)_2$	0.01461	0.01469	29.06	0.01310	27.45	0.01436	28.74
$Ni(NO_3)_2$	0.00441	0.00449	16.07	0.00449	16.07	0.00308	13.31
$Cr(SO_4)_3$	0.00686	0.00698	20 04	0.00639	19.17	0.00660	19.48
$Cr(NO_3)_3$	0.00587	0.00599	18.56	0.00586	18.36	0.00554	18.06
$Co(NO_3)_2$	0.00989	0.00997	23.95	0.00973	23.66	0.00906	22.83

Zusammenfassung.

Fassen wir die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen, so ergibt sich folgendes:

Zwischen Magnetisierung und Molekulargehalt besteht keine genaue Proportionalität.

Der Molekularmagnetismus steigt mit abnehmender Konzentration zunächst an und fällt sodann wieder ab, und zwar bei den Sulfaten stärker als bei den Nitraten.

Im schwächeren Feld nehmen die Magnetisierungszahlen allmählicher zu, fallen aber schneller ab. Das Maximum der Magnetisierung verschiebt sich hier zu höheren Konzentrationen.

Zum Schluss sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Heydweiller meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Ueberlassung des Themas und die liebenswürdige Hülfe, die er mir jederzeit bei Anfertigung dieser Arbeit zuteil werden liess.

Lebenslauf.

Ich, Paul Emil Philipp, ev.-luth. Konfession, wurde am 31. August 1887 als Sohn des Gutsbesitzers Emil Philipp zu Zwickau (Sachsen) geboren. Ich besuchte zunächst die Bürgerschule und dann das Realgymnasium zu Zwickau, das ich 1908 mit dem Reifezeugnis verliess. Von Ostern 1908 bis Ostern 1911 studierte ich an der Kgl. Techn. Hochschule zu Dresden, von Ostern 1911 an in Rostock Mathematik, Physik und Chemie.